

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04154951  
PUBLICATION DATE : 27-05-92

APPLICATION DATE : 17-10-90  
APPLICATION NUMBER : 02276414

APPLICANT : SUMITOMO METAL MINING CO LTD;

INVENTOR : TSUGITA YASUHIRO;

INT.CL. : C23C 2/30

TITLE : FLUX FOR HOT-DIP ZN-AL ALLOY COATING

ABSTRACT : PURPOSE: To form a plating film free from uncoated state and having superior corrosion resistance without deteriorating work environment by using a flux in a state of aqueous solution having a specific composition composed essentially of  $\text{ZnCl}_2$  at the time of subjecting an iron and steel material to hot-dip Zn-Al alloy coating excellent in corrosion resistance.

CONSTITUTION: At the time of hot-dipping the surface of an iron and steel member with Zn-Al alloy having a composition consisting of 0.1-20wt.% Al and the balance Zn and extremely excellent in corrosion resistance, an aqueous solution in which a mixture of 0.05-40%, by weight,  $\text{BiCl}_3$ , 50-98.95%  $\text{ZnCl}_2$ , and 1-35% of either or both of chloride of alkali metal and chloride of alkaline earth metal is dissolved at 100-1500g/l concentration is used as flux. By this method, hot-dip Zn-Al alloy coating can be performed without causing deterioration in work environment due to large amounts of white smoke resulting from ammonia gas generation at the time of plating treatment.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-154951

⑤ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)5月27日

C 23 C 2/30

8116-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 熔融Zn-A1合金めつき用フラックス

⑰ 特 願 平2-276414

⑱ 出 願 平2(1990)10月17日

⑲ 発 明 者 高 橋 純 一 愛媛県新居浜市王子町3-648  
 ⑲ 発 明 者 紀 井 伸 之 愛媛県新居浜市東田1丁目855-2  
 ⑲ 発 明 者 次 田 泰 裕 愛媛県新居浜市星越町14-12  
 ⑲ 出 願 人 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

熔融Zn-A1合金めつき用フラックス

## 2. 特許請求の範囲

(1) 0.05～40重量%の $\text{BiCl}_3$ 、50～98.95重量%の $\text{ZnCl}_2$ 及び1～35重量%のアルカリ金属元素及びアルカリ土類金属元素から選ばれる少くとも1種の塩化物を含有する熔融Zn-A1合金めつき用フラックス。

(2) 請求項1記載のフラックスを溶解した水溶液である熔融Zn-A1合金めつき用フラックス。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、鉄鋼材料等の熔融Zn-A1合金めつき処理を施す際に用いるフラックスに関する。

(従来の技術)

従来、鉄鋼材料等の腐食を防止するために、その表面に熔融亜鉛めつきを施すことがある。

又最近では、亜鉛めつき処理を下地として、更にその上に表面処理、例えば塗装・加工等の後処

理を施すことにより、付加価値を高めることが行なわれている。これらの処理に適した熔融亜鉛めつき処理を施すために、種々のめつき浴組成が提案されている。

とりわけ、めつき被膜の耐腐食性を高めるために、A1を0.1～20重量%程度添加した熔融Zn-A1合金めつき浴が用いられている。通常、被処理物を $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 又はこれらの混合物を含有する水溶液に浸漬し、被処理物の表面にフラックス被膜を形成する、いわゆるフラックス処理をした後に熔融亜鉛めつき処理を行なうが、熔融Zn-A1合金めつき処理時にこのフラックス処理を適用してもめつき被膜が形成されない、いわゆる不めつきの状態が生じ易い。これは、めつき浴中のA1がフラックス中の塩化物と反応して生成した塩化アルミニウム、又はめつき浴表面で生成した酸化アルミニウムが不めつきの原因になると言われている。

この不めつきの状態が生じないようにするために、フッ化カリウム又はフッ化ナトリウム及び塩

化亜鉛からなるフラックス被覆体を形成したり  
(例えば特公昭61-33071号公報)、酸性フッ化物、  
塩化アルカリ、塩化錫及び塩化亜鉛からなるフラ  
ックス(例えば特開昭60-125361号公報)、アル  
カリ金属元素又はアルカリ土類金属元素の塩化物、  
フッ化物、ないしはケイフッ化物のうち1種以上、  
塩化アンモニウム、錫、鉛、インジウム、タリウ  
ム、アンチモン、ビスマス、カドミウムの塩化物  
のうち1種以上及び塩化亜鉛からなるフラックス  
(例えば特公昭64-5110号公報)、有機酸のアン  
モニウム塩及び塩化亜鉛からなるフラックス(例  
えば特開平1-283353号公報)などが提案されてい  
る。

しかしながら、フッ化物を含有するフラックス  
は、腐食性が強いのでフラックス槽の材質に高価  
なものが要求され、設備やその維持にコストがか  
かるのみならず、非常に有害なガスが発生するの  
で作業環境の改善のための対策が必要となる問題  
があった。

又、アンモニウム塩を含有するフラックスにつ

いても、熔融亜鉛めっき処理時にアンモニアガス  
の発生による大量の白煙の発生のために作業環境  
が悪化する問題があった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、鉄鋼材料等に熔融Zn-Al合金めっき  
処理する際に、不めっきの状態が無く耐腐食性の  
高いめっき被膜が形成でき、かつ腐食性が強くな  
いので高価な設備が必要でなく、又アンモニアガ  
スの発生による大量の白煙の発生がないので作業  
環境を悪化させない熔融Zn-Al合金めっき用フラ  
ックスを提供するものである。

(課題を解決するための手段)

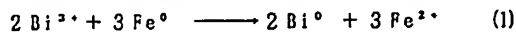
上記の目的を達成するために、本発明の熔融Zn  
-Al合金めっき用フラックスは、0.05～40重  
量%のBiCl<sub>3</sub>、50～98.95重量%のZnCl<sub>2</sub>及  
び1～35重量%のアルカリ金属元素及びアルカ  
リ土類金属元素から選ばれる少なくとも1種の塩化  
物を含有することを特徴とする。又、本発明は、  
熔融Zn-Al合金めっき用フラックスとして、前記  
の本発明フラックスを水に溶解して水溶液とした

3

ことを特徴とする。

(作用)

フラックス中のBiCl<sub>3</sub>は、鉄鋼材料等の被処  
理物をフラックスを溶解した水溶液中に浸漬した  
際に、被処理物の表面と次記する(1)式の反応を起  
し、被処理物の表面がビスマスで覆われる。



そして、この表面に析出したビスマスが熔融  
Zn-Al合金めっき処理の際にめっき浴中に溶出す  
るために、塩化アルミニウムや酸化アルミニウム  
がフラックス又はめっき浴中に存在していても、  
被処理物表面とZn-Al合金とが直接接触して濡れ  
性が確保されて、不めっきの状態が起きなくなる。  
BiCl<sub>3</sub>の含有量が0.05重量%未満では(1)式の反  
応が十分に進まず、又、40重量%を超えると(1)  
式の反応が過度に進み過ぎ、被処理物の表面のビ  
スマスが過剰に析出して良好なめっき被膜が形成  
できないので、BiCl<sub>3</sub>の含有量を0.05～40  
重量%とすることが必要である。

フラックス中のZnCl<sub>2</sub>は、被処理物を熔融

4

Zn-Al合金めっき処理する前に塩酸洗浄、水洗浄、  
および乾燥の各処理を行なう際に、被処理物の  
表面に生成し、主成分がFeCl<sub>2</sub>・FeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>で  
あるスケール・スマットと次記する(2)、(3)式の反  
応を起して低沸点の錯塩を生成したり、あるいは、  
$$\text{Fe}_3\text{O}_4 + n\text{ZnCl}_2 + \text{Fe} \longrightarrow 4(n\text{ZnCl}_2 \cdot \text{FeO}) \quad (2)$$
  
$$\text{FeCl}_2 \cdot \text{FeO} + n\text{ZnCl}_2 \longrightarrow n\text{ZnCl}_2 \cdot \text{FeO} \quad (3)$$
  
めっき浴表面に生成する酸化亜鉛と次記する(4)式  
$$\text{ZnO} + \text{ZnCl}_2 \longrightarrow \text{ZnCl}_2 \cdot \text{ZnO} \quad (4)$$

の反応を起して、不めっきの状態が起きるのを防  
止する。ZnCl<sub>2</sub>の含有量が50重量%未満では、  
(2)、(3)、(4)式の反応が十分起らずスケール・スマ  
ットを十分に分解できず、また、98.95重量%を  
超えると含有するBiCl<sub>3</sub>又はアルカリ金属元素  
及びアルカリ土類金属元素から選ばれる少くとも  
1種の塩化物の量が少な過ぎて、それらが含有す  
る作用を十分利用できないので、ZnCl<sub>2</sub>の含有  
量を50～98.95重量%とすることが必要である。

アルカリ金属元素の塩化物又はアルカリ土類金  
属元素の塩化物は、それらの構成元素であるアル

5

6

カリ金属元素又はアルカリ土類金属元素がZnより、又、元素によっては、Alより優先的に酸化されることによって、Zn又はAlの酸化物の生成を抑制したり、フラックスの融点を下げて被処理物からフラックスが離れやすくすることにより、Zn-Al合金めっき被膜表面の光沢や平滑性を改良する。アルカリ金属元素及びアルカリ土類金属元素から選ばれる少なくとも1種の塩化物の含有量が1重量%未満では、上記の作用を十分利用できず、また、3.5重量%を超えると、逆にフラックスの融点が高くなるので被処理物からフラックスが離れ難くなり、表面が悪化するので、アルカリ金属元素及びアルカリ土類金属元素から選ばれる少なくとも1種の塩化物の含有量を1～3.5重量%とすることが必要である。

通常、本発明のフラックスは水溶液で使用し、この際に、水溶液中の本発明によるフラックスの濃度は100～1500g/lが好ましい。

水に溶解したフラックスに塩酸を添加すると $\text{BiCl}_3$ の溶解度が増し、(I)式の反応が進み易く

なるので、フラックス処理時間を短くしたい時、又は、被処理物の表面が複雑な場合には、塩酸を添加するのが好ましい。

又、(I)式の反応は非常に早く起きるので比較的低温で十分に反応が進み、常温でもフラックス処理が可能であり、それゆえフラックスを水に溶解したものを加温および保温する費用が不要となる場合もある。

又、フラックス処理時間は極めて短くても良く、1秒間でも不めっきの状態が生じない場合もある。

本発明では、 $\text{ZnCl}_2$ の濃度を高め、かつ、 $\text{BiCl}_3$ 、アルカリ金属元素及びアルカリ土類金属元素から選ばれる少なくとも1種の塩化物を共存させることにより、従来スケール・スマットを分解し、かつ、フラックスの融点を低下させるために使われてきた塩化アンモニウムを使うことなく、不めっきの状態が生じない耐腐食性の高いめっき被膜を形成することができた。したがって、アンモニウム塩が含まれていないので、熔融Zn-Al合金めっき処理時にアンモニアガスの発生による大

7

量の白煙の発生が無く、めっき作業時の環境を悪化させないという大きな効果が得られた。

#### (実施例)

蒸留亜鉛地金(JIS H2107、一種)及び純度99.9重量%以上のアルミニウム地金を用いて、第1表に示す量のAlを含有し、残部Znおよび不純物からなる組成の熔融Zn-Al合金めっき浴を20番黒鉛坩堝中で電気炉を用いて520℃にて溶製した。

一方、板厚3.2mmの一般構造用圧延鋼板より板幅75mm、板長150mmの試験片を切り出し、その試験片の表面を70℃に加温した水酸化ナトリウムの10重量%水溶液で脱脂した後、70℃に加温した12重量%の塩酸水溶液中に30分間浸漬して試験片の表面を酸洗し、更に、第1表に示した組成、濃度及び温度のフラックス水溶液中に第1表に示した時間だけ浸漬して引き上げることによってフラックス処理を施し、最後に200℃に保持された恒温槽中で5分間乾燥することによって熔融Zn-Al合金めっき処理のための試験片を

8

準備した。

次いで、前記のようにあらかじめ溶製した熔融Zn-Al合金めっき浴の温度を第1表に示した温度に調整した後、熔融Zn-Al合金めっき浴の表面のドロスを除去した後、上記のように調整した試験片を熔融Zn-Al合金めっき浴中に浸漬した。第1表に示した時間浸漬した後、再び熔融Zn-Al合金めっき浴の表面のドロスを除去し、上記の試験片を熔融Zn-Al合金めっき浴より引き上げ、その後、空气中で自然冷却した。

これらの試験片のめっき被膜の状態を目視観察し、不めっきの程度を4段階で評価し、その結果を第1表に示した。又、熔融Zn-Al合金めっき処理時に生じる白煙の量についても観察し、その結果を第1表に示した。さらに、熔融Zn-Al合金めっき処理した試験片の耐腐食性を35±2℃でNaCl 5±0.5%液を噴霧している噴霧室内に静置する塩水噴霧試験(JIS Z2371)により調査し、その結果を第1表に示した。

第1表において、試験番号1～9では、アルカ

9

10

リ金属元素及びアルカリ土類金属元素から選ばれる少くとも1種の塩化物として NaCl を含む組成のフラックスを使用し、フラックス組成、フラックス濃度、フラックス処理時間、フラックス処理温度等のフラックス処理の条件を変化させた試験であり、いずれの試験でも熔融Zn-Al合金めっき処理した試験片に不めっきの状態は無く、めっき評価が良かった。また、塩水噴霧試験結果では赤さび発生時間が1000時間以上と耐腐食性が高いことを示し、かつ、熔融Zn-Al合金めっき処理時に白煙の発生が無く、良い結果が得られた。

試験番号10～13ではアルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素から選ばれる少くとも1種の塩化物として NaCl を含む組成のフラックスを用い、めっき浴中 Al 濃度等の熔融Zn-Al合金めっき処理の条件を変化させた試験であり、いずれの試験でも不めっきの状態が現われず、したがって耐腐食性が高く、又、熔融Zn-Al合金めっき処理時に白煙が発生せず、良い結果が得られた。

試験番号14～20では、アルカリ金属元素及

びアルカリ土類金属元素から選ばれる少くとも1種の塩化物として NaCl 以外のものを使用した試験であり、この場合も不めっきの状態が現われず、したがって耐腐食性が高く、また、熔融Zn-Al合金めっき処理時に白煙が発生せず、良い結果であった。

試験番号21～25及び31～33では、フラックス中の BiCl<sub>3</sub> 含有量が0.05重量%未満か又は40重量%を超える場合であり、又、試験番号26～28では、フラックス中の NaCl 含有量が1重量%未満か又は35重量%を超える場合であり、又、試験番号29、30では、フラックス中の ZnCl<sub>2</sub> が50重量%未満の場合であり、いずれの場合でも、目視の結果では不めっきの状態が現われ、したがって、めっき被膜の状態が悪かった。

試験番号34では、フラックス中の BiCl<sub>3</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、NaCl はそれぞれ本願の特許請求の範囲の組成範囲に入っていて、しかも、NH<sub>4</sub>Cl を含む組成のフラックスを用いた場合であり、不めっき

11

の状態は現われず、したがって、めっき被膜の状態は良いが、熔融Zn-Al合金めっき処理時に白煙が発生し、作業環境が悪いことを示している。

第1表のめっき評価(目視)で、◎は不めっきの状態が無いこと、○は1cm<sup>2</sup>以下の不めっき箇所が有ること、△は面積比で数～数十%の不めっきの状態が有ることを、そして、×はほとんどめっき被膜がないことをそれぞれ示している。

12

13

第 1 表

試験 番号	フ ラ ッ ク ス 組 成 (重量%)					フ ラ ッ ク ス 処 理 条 件			溶 融 Zn-A 合金めっき条件			めっき 評 価 (目視)	塩水噴霧試験 赤さび発生 時間 (時間)	めっき時 白煙発生	備 考
	BiCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	アルカリ金属塩等 種 類	量	NaCl	濃度 (g/l)	処理 時間	処理 温度 (°C)	浴中 A 合金 濃度 (重量%)	浴温度 (°C)	めっき 時間 (秒)				
1	0.07	98.59	NaCl	1.34	—	1421	10分	70	5.1	450	90	◎	>1000	無	本 発 明 例
2	0.22	66.52	NaCl	33.26	—	451	1分	70	5.1	450	90	◎	>1000	無	
3	2.00	82.50	NaCl	15.50	—	485	1分	70	5.1	450	90	◎	>1000	無	
4	2.94	88.24	NaCl	8.82	—	340	1分	70	5.1	450	90	◎	>1000	無	
5	11.90	71.43	NaCl	16.67	—	420	1分	28	5.1	450	90	◎	>1000	無	
6	11.90	71.43	NaCl	16.67	—	420	1秒	50	5.1	450	90	◎	>1000	無	
7	11.90	71.43	NaCl	16.67	—	420	1秒	70	5.1	450	90	◎	>1000	無	
8	26.67	53.33	NaCl	20.00	—	375	30秒	70	5.1	450	90	◎	>1000	無	
9	38.91	58.37	NaCl	2.72	—	257	30秒	70	5.1	450	90	◎	>1000	無	
10	2.78	83.33	NaCl	13.89	—	360	1分	70	0.6	450	90	◎	>1000	無	
11	2.78	83.33	NaCl	13.89	—	360	1分	70	3.7	450	90	◎	>1000	無	
12	2.78	83.33	NaCl	13.89	—	360	1分	70	5.1	450	90	◎	>1000	無	
13	2.78	83.33	NaCl	13.89	—	360	1分	70	12.4	550	5	◎	>1000	無	
14	0.08	95.92	CaCl <sub>2</sub>	4.00	—	1251	10分	70	5.1	550	90	◎	>1000	無	
15	2.78	83.33	CaCl <sub>2</sub>	13.89	—	360	1分	70	5.1	450	90	◎	>1000	無	
16	2.94	88.24	CaCl <sub>2</sub>	8.82	—	340	1分	70	5.1	450	90	◎	>1000	無	
17	26.67	53.33	CaCl <sub>2</sub>	20.00	—	375	30秒	70	5.1	450	90	◎	>1000	無	
18	2.94	88.24	LiCl	8.82	—	340	1分	70	5.1	450	90	◎	>1000	無	
19	2.94	88.24	MgCl <sub>2</sub>	8.82	—	340	1分	70	5.1	450	90	◎	>1000	無	
20	2.94	88.24	KCl	8.82	—	340	1分	70	5.1	450	90	◎	>1000	無	
21	0.00	0.00	NaCl	100.00	—	50	1分	70	5.1	450	90	×	—	無	比 較 例
22	0.00	75.00	NaCl	25.00	—	400	1分	70	5.1	450	90	×	—	無	
23	0.00	100.00	—	0.00	—	800	1分	70	5.1	450	90	×	—	無	
24	0.04	98.55	NaCl	1.41	—	1421	10分	70	5.1	450	90	○	—	無	
25	0.04	98.55	CaCl <sub>2</sub>	1.41	—	1421	10分	70	5.1	450	90	○	—	無	
26	1.40	97.90	NaCl	0.70	—	715	1分	70	5.1	450	90	○	—	無	
27	3.41	56.82	NaCl	39.77	—	880	1分	70	5.1	450	90	○	—	無	
28	18.91	81.08	NaCl	0.01	—	1851	30秒	70	5.1	450	90	○	—	無	
29	22.00	46.00	NaCl	32.00	—	326	30秒	70	5.1	450	90	○	—	無	
30	34.29	40.00	CaCl <sub>2</sub>	25.71	—	350	1分	70	5.1	450	90	○	—	無	
31	43.60	54.50	NaCl	1.90	—	367	30秒	70	5.1	550	90	○	—	無	
32	46.88	50.00	NaCl	3.12	—	320	30秒	70	5.1	550	90	○	—	無	
33	100.00	0.00	—	0.00	—	300	1分	70	5.1	450	90	△	—	無	
34	2.00	61.90	NaCl	15.50	20.6	485	1分	70	5.1	450	90	◎	—	多量	

1 4

## ( 発 明 の 効 果 )

以上の通り、本発明の溶融Zn-A合金めっき用  
フラックスにより、不めっきの状態が無く、した  
がって、耐腐食性の高いめっき被膜が形成でき、  
又、白煙の発生により作業環境を悪くしない等の  
良い効果が得られる。

特許出願人 住友金属鉱山株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.